

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120881

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

C 0 8 K 13/04

C 0 8 K 13/04

// (C 0 8 K 13/04

5: 521

5: 3477

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-297298

(22) 出願日

平成8年(1996)10月17日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 小山 央

大阪府豊中市東泉丘3-3-20-302

(72) 発明者 広部 和史

大阪府大阪市北区本庄西3丁目2-25-307

(74) 代理人 弁理士 伊丹 健次

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐トラッキング性、成形サイクル性に優れた、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物を含有しない難燃性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15～65重量%、(B) 有機リン系難燃剤1～25重量%、(C) メラミン・シアヌル酸付加物2～30重量%、(D) 官能基を2個以上有する化合物0.05～10重量%、(E) ガラス繊維1～50重量%、(F) タルク、ワラストナイト、ドロマイトおよび炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤1～30重量%からなり、(A)～(F)成分の合計が100重量%であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(F)成分からなり、それらの合計が100重量%であることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物。

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂15～65重量%、
(B) 有機リン系難燃剤1～25重量%、(C) メラミン・シアヌル酸付加物2～30重量%、(D) 官能基を2個以上有する化合物0.05～10重量%、(E) ガラス繊維1～50重量%、(F) タルク、ワラストナイト、ドロマイトおよび炭酸カルシウムよりなる群から選

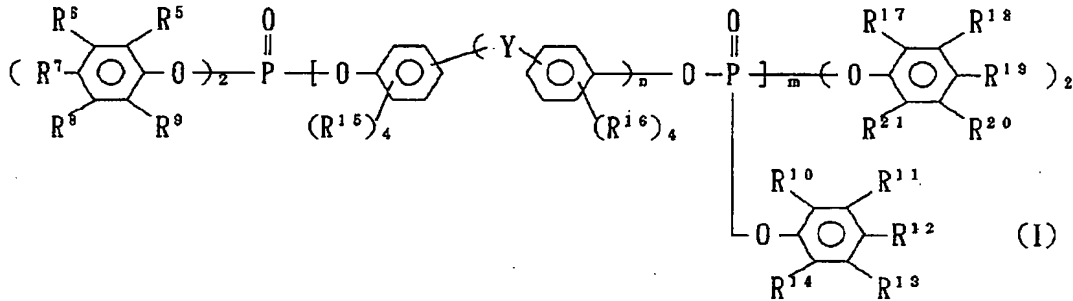
ばれる少なくとも1種の無機充填剤1～30重量%。

【請求項2】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレート樹脂である請求項1記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である請求項2記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 (C) 有機リン系難燃剤が一般式

(I) :



(式中、R⁵～R²¹はそれぞれ独立して水素原子またはC₁～C₄のアルキル基、Yは直接接合またはC₁～C₃のアルキレン基、-S-、-SO₂-、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1、mは1～10を示す)で表される縮合リン酸エステル系難燃剤である請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 (D) 官能基を2個以上有する化合物がジエポキシ化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、耐トラッキング性、成形サイクル性に優れた、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物を含有しない難燃性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアルキレンテレフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、その優れた特性から電気及び電子機器部品ならびに自動車部品などに広く使用されている。近年、特に電気及び電子機器部分野では、火災に対する安全性を確保するため、UL-94 (米国アンダーライターズラボラトリー規格) V-0に適合するような高度な難燃性が要求される場合が多く、このため種々の難燃剤が検討されている。

【0003】 熱可塑性ポリエステル樹脂に難燃性を付与する場合、一般に、難燃剤としてハロゲン系難燃剤が、必要に応じて三酸化アンチモン等の難燃助剤と併用して用いられている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は難燃化効果は大きいものの、樹脂加工時にハロゲン系難燃

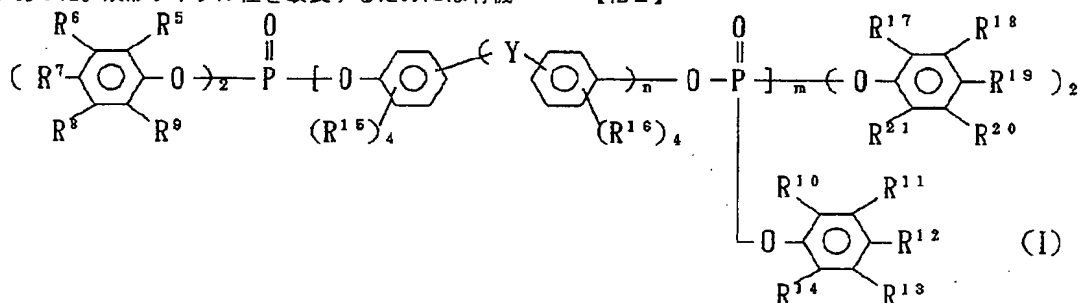
剤の分解によって生成したハロゲン化合物がコンパウンド用押出機のシリンダーや成型用金型の表面などを腐食させたりする問題があった。このため、ハロゲン系難燃剤を全く使用しないで難燃化する方法が検討されている。

【0004】 このような難燃剤の1つとして、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤が知られている。しかしながら、これら無機系難燃剤は、その難燃化効果が著しく小さいため、高度な難燃性を得るためには多量に添加する必要があるため、樹脂本来の特性が損なわれるという問題があった。

【0005】 一方、ハロゲンを含まない難燃剤として、有機リン系難燃剤やトリアジン化合物 (例えばメラミン・シアヌル酸付加物) 等のチッソ系難燃剤の使用が種々検討されている。有機リン系難燃剤としては、一般的なものにトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等が挙げられるが、熱可塑性ポリエステル樹脂の耐熱性等の物性の低下、高温条件下におけるこれら有機リン系難燃剤の揮発、ブリード等の問題があるため、近年リン酸エステルの縮合物等比較的大きな有機リン系難燃剤が検討されている。このようなリン系難燃剤を使用した難燃性樹脂組成物は、例えば特公昭51-19858号公報、特公昭51-39271号公報、特開昭52-102255号公報に記載されている。

【0006】 また、UL-94 V-0に適合するような高度な難燃性を達成するために、さらにチッソ系難燃剤を併用する方法も種々検討されており、例えば、特開平3-281652号公報にはポリアルキレンテレフタレート樹脂にメラミン・シアヌル酸付加物とリン系難燃

【０００９】しかしながら、熱可塑性ポリエステル樹脂と有機リン系難燃剤、テフ素系難燃剤としてメラミン・シアヌル酸付加物からなる難燃性ポリエステル樹脂組成物において、高度な耐トラッキング性を得るためには、メラミン・シアヌル酸付加物を増量する必要があるが、30この場合耐湿性の低下は免れない。さらにリン酸エステル等の有機リン系難燃剤の多くは可塑剤としての性質をも有するため、有機リン系難燃剤を配合した樹脂組成物は軟化温度が低い場合が多く、したがって、射出成形時に成形機スクリュウへのペレットの食い込みが低下し、その結果樹脂計量時間が長くなるなど成形サイクル性に問題があった。成形サイクル性を改良するためには有機



(式中、 $R^5 \sim R^{21}$ はそれぞれ独立して水素原子または $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 Y は直接接合または $C_1 \sim C_3$ のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C$ 50

リン系難燃剤を減量せざるを得ないが、この場合難燃性が低下してしまい、またチッ素系難燃剤の増量は前述したように耐湿性が低下するため困難である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上のような問題を改善するべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエステル樹脂に有機リン系難燃剤、メラミン・シアヌル酸付加物、官能機を２個以上有する化合物、ガラス繊維を配合した難燃性樹脂組成物において、特定の無機充填剤を特定量添加することで上記諸問題が改善され、難燃性、耐トラッキング性、成形サイクル性に優れた、ハロゲン化合物を含有しない難燃性ポリエステル樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【００１１】すなわち、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、下記の（Ａ）～（Ｆ）成分からなり、それらの合計が１００重量％であることを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物を内容とするものである。

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 15~65重量%

(B) 有機リン系難燃剤 1~25 重量%、(C) メラミン・シアヌル酸付加物 2~30 重量%、(D) 官能基を 2 個以上有する化合物 0.05~10 重量%、(E) ガラス繊維 1~50 重量%、(F) タルク、ワラストナイト、ドロマイトおよび炭酸カルシウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の無機充填剤 1~30 重量%。

【００１２】また、好適な実施例態様によっては、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、（Ａ）熱可塑性ポリエステル樹脂がポリアルキレンテレフタレート樹脂である。

【００１３】また、好適な実施例態様によっては、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、上記ポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂である。

【００１４】また、好適な実施例態様によっては、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、（Ｃ）有機リン系難燃剤が一般式（Ｉ）：

【化2】

〇—もしくは—N=N—である2価の結合基、nは0または1、mは1～10を示す)で表される縮合リン酸エステル系難燃剤である。

【0015】更に、好適な実施態様によっては、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、(D)官能基を2個以上有する化合物がジエポキシ化合物である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明で使用する(A)熱可塑性ポリエステル樹脂とは、2価以上のカルボン酸成分またはエステル形成能を持つそれらの誘導体、2価以上のアルコール成分および／またはフェノール成分、あるいはエステル形成能を持つそれらの誘導体とを公知の方法で重縮合して得られる飽和ポリエステル樹脂をいう。これらの中でも加工性、機械的性質、電気的性質、耐熱性などのバランスに優れるという点で、ポリアルキレンテレフタレート樹脂及びポリアルキレンナフタレート樹脂が好ましい。ポリアルキレンテレフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリヘキサメチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂などが挙げられ、ポリアルキレンナフタレート樹脂の具体例としては、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂などが挙げられる。これらの中でも加工性、耐熱性、耐薬品性のバランスがより優れるという点で、特にポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂が好ましい。

【0017】2価以上のカルボン酸成分としては、炭素数8～22の2価以上の芳香族カルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体が用いられる。これらの具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボシフェニル)メタンアントラセンジカルボン酸、4-4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、等のカルボン酸、ならびにこれらのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。これらの中でも得られた樹脂の物性、取り扱い性、反応の容易さに優れるという理由でテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0018】2価以上のアルコール及び／又はフェノール成分としては、炭素数2～15の脂肪族化合物、炭素数6～20の脂環式化合物、炭素数6～40の芳香族化合物であって分子内に2個以上の水酸基を有する化合物類、ならびにこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。このようなアルコールおよび／またはフェノール成分の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサングリコール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、ハ

イドロキノン、グリセリン、ペンタエリスリトール、などの化合物または、そのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。これらの中でも、得られた樹脂の物性、取り扱い易さ、反応の容易さに優れるという理由でエチレングリコール、ブタンジオールが好ましい。

【0019】(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂には、上記の酸成分ならびにアルコールおよび／またはフェノール成分以外に、所望の特性を損なわない範囲で、公知の共重合可能な成分が共重合されていてもよい。このような共重合可能な成分としては、炭素数4～12の2価以上の脂肪族カルボン酸、炭素数8～15の2価以上の脂環式カルボン酸、などのカルボン酸類およびこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。これらの具体例としては、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、マレイン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、などのジカルボン酸または、そのエステル形成能を有する誘導体が挙げられる。

【0020】また、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸のようなオキシ酸およびこれらのポリエステル形成誘導体、ε-カプロラク톤のような環状エステル、等も共重合成分として使用可能である。さらに、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレンオキシド・プロピレンオキシド)ブロックおよびまたは、ランダム共重合体、ビスフェノールA共重合ポリエチレンオキシド付加重合体、同プロピレンオキシド付加重合体、同テトラヒドロフラン付加重合体、ポリテトラメチレングリコール、等のポリアルキレングリコール単位を高分子鎖中に一部共重合させたものを用いることもできる。上記成分の共重合量としては、概ね20重量%以下であり、好ましくは、15重量%以下、さらに好ましくは、10重量%以下である。上記成分の共重合量が20重量%を越えると耐熱性、機械的強度が低下する傾向がある。

【0021】(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂は、物性バランスに優れた組成物を得るためには、アルキレンテレフタレート単位を好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは85重量%以上、最も好ましくは90重量%以上有するポリアルキレンテレフタレートが好適である。

【0022】(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂の、フェノール/テトラクロロエタン=1/1(重量比)混合溶媒中、25℃で測定したときの対数粘度は、好ましくは0.30～2.00dl/g以上であり、より好ましくは0.40～1.80dl/g、さらに好ましくは0.50～1.60dl/gである。対数粘度が0.30dl/g未満では、成形体の難燃性や機械的強度が不十分である場合が多く、2.00dl/gを越えると成形流動性が低下する傾向があるため好ましくない。

【0023】(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂は、単

独で、あるいは、2種以上組み合わせて使用される。2種以上組み合わせて使用する場合には、その組み合わせは特に限定されない。例えば、共重合成分やモル比が異なるもの、分子量が異なるものが、任意に組み合わせられる。

【0024】(A)熱可塑性ポリエステル系樹脂の使用量は15～65重量%であり、好ましくは18～63重量%であり、さらに好ましくは20～60重量%である。使用量が15重量%未満であると耐熱性、成形加工性が低下し、65重量%を越えると難燃性、耐トラッキング性が低下する。

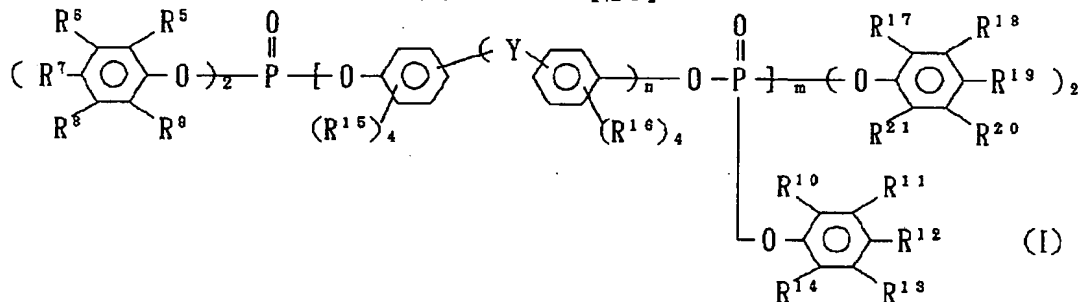
【0025】本発明で用いられる、(B)有機リン系難燃剤としては、代表的には、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィンなどが挙げられる。このような有機リン系難燃剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジ

ルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、フェニルジクレジルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリストリデシルホスファイト、ジブチルヒドロジェンホスファイト、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、例えば後記する一般式(I)で表されるような縮合リン酸エステルなどの有機リン系化合物が挙げられる。

【0026】これらの有機リン系難燃剤の中でも、成形加工時にそれ自体が低揮発性でかつ熱安定性が良好で、しかも(A)熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性などの物性を損ないにくいなどの理由から、一般式(I)：

【0027】

【化3】



【0028】(式中、R⁵～R²¹はそれぞれ独立して水素原子またはC₁～C₄のアルキル基、Yは直接接合またはC₁～C₃のアルキレン基、-S-、-SO₂、-O-、-CO-もしくは-N=N-である2価の結合基、nは0または1、mは1～10を示す)で表される縮合リン酸エステルが好ましい。アルキル基がC₅以上となると、樹脂成分との相溶性が低下するため機械的強度や難燃性などが低下する傾向があり、またアルキレン基がC₄以上となると、縮合リン酸エステルの熱安定性が低下する傾向がある。nが2以上となると、縮合リン酸エステル中のリン原子含有量が低下するため難燃性が低下する傾向があり、またmが11以上となると、樹脂成分との相溶性が低下するため機械的強度や難燃性などが低下する傾向がある。

【0029】前記縮合リン酸エステルの具体例としては、例えば、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジフェニル)ホス

フェート、ヒドロキノビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジクレジル)ホスフェート、ヒドロキノビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジクレジル)ホスフェート、下記一般式(II)で表されるビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジクレジル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジエチルフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジエチルフェニル)ホスフェート、ヒドロキノビス(ジエチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジエチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジエチルフェニル)ホスフェート、下記一般式(II)

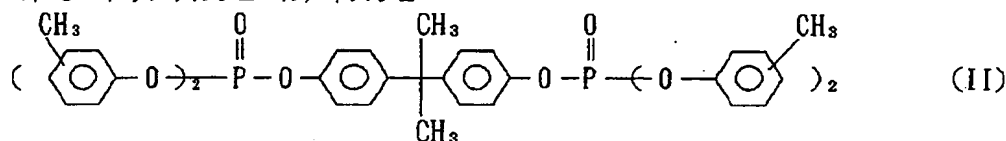
1) で表されるレゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、下記一般式(IV)で表されるハイドロキノンビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジ-2, 6-キシリル)ホスフェート、レゾルシノールビス(ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフェート、メチルレゾルシノールビス(ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ハイドロキノンビス(ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフェー

ト、ビスフェノールビス(ジ-2, 4, 6-フェニル)ホスフェート、ビスフェノールAビス(ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールSビス(ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフェート、及び、これらの縮合物などが挙げられる。

【0030】これらの中でも、熱安定性がより一層優れるとともに、成形時に金型などの金属部分に対する汚染性が低いため、下記一般式(II)~(IV)で表される縮合リン酸エステルおよびこれらの縮合物が好ましい。

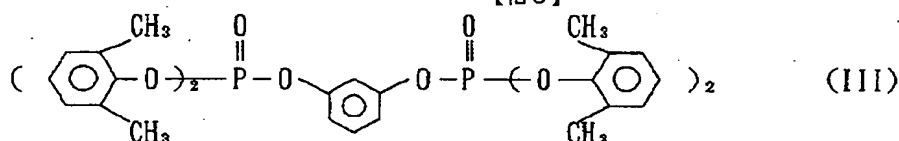
【0031】

【化4】



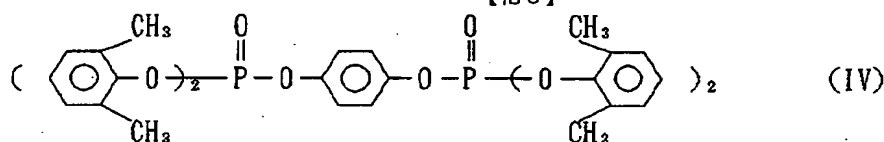
【0032】

【化5】



【0033】

【化6】



【0034】これらの有機リン系難燃剤は単独で或いは2種以上組み合わせて用いられる。2種以上組み合わせて使用する場合には、その組み合わせは特に限定されない。例えば、構造の異なるもの、分子量の異なるものなどが任意に組み合わせられる。

【0035】(B)有機リン系難燃剤の添加量は、難燃性ポリエステル樹脂組成物中1~25重量%であり、好ましくは2~23重量%であり、特に好ましくは3~20重量%である。添加量が1重量%未満であると難燃性が低下し、25重量%を越えると機械的強度、耐熱性、耐湿性、成形サイクル性が低下する。

【0036】本発明で使用する(C)メラミン・シアヌル酸付加物とは、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン)とシアヌル酸(2, 4, 6-トリヒドロキシー-1, 3, 5-トリアジン)および/またはその互変異体が形成する化合物である。メラミン・シアヌル酸付加物は、メラミンの溶液とシアヌル酸の溶液を混合して塩を形成させる方法や、一方の溶液に他方を加えて溶解させながら塩を形成させる方法等によって

得ることが出来る。メラミンとシアヌル酸の混合比には特に限定はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熱安定性を損ないにくい傾向がある点で、等モルに近い方がよく、特に1:1が好ましい。また、添加する熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性、物性を低下させにくい等の傾向がある点で、メラミン・シアヌル酸付加物(B)の平均粒径は0.01~100μmが好ましく、特に0.5~10μmが好ましい。

【0037】(C)メラミン・シアヌル酸付加物の添加量は、難燃性ポリエステル樹脂組成物中2~30重量%であり、好ましくは3~28重量%であり、特に好ましくは4~25重量%である。1重量%未満では難燃性、耐トラッキング性が低下し、30重量%を越えると押出加工性、耐湿性、成形性が低下する。

【0038】本発明で使用する(D)官能基を2個以上有する化合物(以下、官能基含有化合物という)は、メラミン・シアヌル酸付加物(C)によって難燃性、電気的性質、潤滑性、可塑性、着色性、平面平滑性、染色性を付与された熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度、

耐衝撃性、耐湿性、耐熱性等の低下を抑制するために使用するものである。

【0039】(D)官能基含有化合物は、メラミン・シアヌル酸付加物(C)と熱可塑性ポリエステル樹脂

(A)との親和性、相溶性を改善し、その結果、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)中でのメラミン・シアヌル酸付加物(C)の分散性および密着性を改善しているものと考えられる。

【0040】(D)官能基含有化合物における官能基の種類としては、エポキシ基、カルボン酸無水物基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基、アルデヒド基、カルボキシル基、アジリジニル基、シアネート基が挙げられ、これらの基は1種のみならず、2種以上含まれていてもよい。

【0041】(D)官能基含有化合物における官能基の数としては、前述のごとく2個以上であることがメラミン・シアヌル酸付加物(C)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との結合性の観点から必要であるが、2~3個であることが特に好ましい。4個以上となると、得られる樹脂組成物の流動性が低下する傾向がある。

【0042】前記(D)官能基含有化合物の具体例を挙げると、エポキシ基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェニル型、フェノールノボラック型、ポリグリシジルアミン型等のエポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジル等のジグリシジル化合物等が、酸無水物基を有する化合物としては、例えば無水ピロメリット酸、無水メリット酸等の酸無水物基を2個以上有する化合物等が、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物が、オキサゾリン基を有する化合物としては、例えば2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)等のビスオキサゾリン化合物が、カルボジイミド基を有する化合物としては、例えば、フェニレンジイソシアネートやトルエンジイソシアネート等から誘導されるカルボジイミド化合物が、アルデヒド基を有する化合物としては、例えば1, 4-ジアルデヒドベンゼン等のジアルデヒド化合物が、カルボキシル基を有する化合物としては、例えばテレフタル酸、ジフェン酸等のジカルボン酸化合物が、アジリジニル基を有する化合物としては、例えばトリスアジリジニルホスフィンオキシド、トリメチロールプロパントリーβ-アジリジニルプロピオネート等のジアジリジニル化合物が挙げられる。これら単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0043】前記(D)官能基含有化合物の中でも、メラミン・シアヌル酸付加物(C)と熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との結合性の観点から、特にジエポキシ化

合物が好ましい。

【0044】(D)官能基含有化合物の分子量等について特に限定はないが、成形加工中での揮発性とメラミン・シアヌル酸付加物(B)および熱可塑性ポリエステル樹脂(A)との結合性の観点から分子量は100~1000のものが好ましく、また作業性の観点から常温での粘度が1000ポイズ以下の液体または常温で粉体のものが好ましい。

【0045】(D)官能基含有化合物の添加量は0.05~10重量%であり、好ましくは0.1~8重量%であり、特に好ましくは0.15~5重量%である。添加量が0.05重量%未満であると機械的強度、耐衝撃性、耐熱性、耐湿性が低下し、10重量%を越えると機械的強度、作業性、流動性が低下する。

【0046】本発明で使用する(E)ガラス繊維は、通常一般的に使用されている公知のガラス繊維を用いることが出来るが、作業性の観点から、集束剤にて処理されたチョップドストランドガラス繊維を用いるのが好ましい。また、樹脂とガラス繊維との密着性を高めるため、ガラス繊維の表面をカップリング剤で処理したものが好ましく、バインダーを用いたものであってもよい。

【0047】前記カップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が、またバインダーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が好ましく使用され、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられるが、これらに限定されるものではない。これらのガラス繊維は単独または2種以上組み合わせて使用することが出来る。

【0048】前記(E)ガラス繊維の繊維径は1~20μm、繊維長は0.01~50mmが好ましい。繊維径が1μm未満であると添加しても期待するような補強効果が得られない傾向があり、20μmを越えると流動性や成形品表面性が低下する傾向があり好ましくない。また繊維長が0.01mm未満であると添加しても期待するような樹脂補強効果が得られない傾向があり、50mmを越えると流動性や成形品表面性が低下する傾向があり好ましくない。

【0049】前記(E)ガラス繊維の使用量は、難燃性ポリエステル樹脂組成物中1~50重量%が好ましく、10~40重量%が特に好ましい。使用量が1重量%未満であると充分な樹脂補強効果が得られず、50重量%を越えると押出加工性や成形性が低下する。

【0050】本発明で使用する(F)タルク、ワラストナイト、ドロマイト及び炭酸カルシウムから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤は、耐トラッキング性、成形サイクル性を改良する目的で用いられる。これらの無機充填剤の中でも、より一層耐トラッキング性、成形サイクル性に優れるという理由で、タルクが好ましい。

【0051】前記無機充填剤は、焼成物または未焼成物

のいずれの形態でもよく、さらに無水物および／または樹脂組成物の熱安定性等の諸物性を損なわない範囲で、1分子以上の結晶性を有する水和物のいずれの形態であってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

【0052】さらに前記無機充填剤はシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などの表面処理剤で処理されていてもよい。該シラン系カップリング剤としては例えばエポキシ系シラン、アミノ系シラン、ビニル系シランなどが挙げられ、チタネート系カップリング剤としては、例えばモノアルコキシ型、キレート型、コーディネート型などのものが挙げられる。これらを表面処理剤で処理する方法には特に限定はなく、通常の方法で実施しうる。例えば、層状珪酸塩に該表面処理剤を添加し、溶液中であるいは加熱しながら攪拌あるいは混合することで行なえる。これらの表面処理剤で処理されたそれぞれ異なる無機充填剤は1種または2種以上組み合わせられて用いられる。

【0053】前記無機充填剤の使用量は、難燃性ポリエステル樹脂組成物中1～30重量%であり、好ましくは2～28重量%であり、特に好ましくは3～25重量%である。使用量が1重量%未満であると成形サイクル性および耐トラッキング性が改善されにくく、30重量%を越えると押出加工性、機械的性質、流動性が低下する。

【0054】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じてさらに他の配合剤、例えば無機系、有機系の難燃剤、難燃補助剤、強化剤、ヒンダードフェノール化合物、ホスファイト化合物、チオエーテル化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、他のポリマー等を、1種または2種組み合わせることで本発明の目的を損なわない程度に配合することができる。

【0055】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に限定されるものではない。例えば上記成分(合計で100重量%)、及び他の添加剤、樹脂、等を乾燥後、単軸、2軸等の押出機のような熔融混練機にて熔融混練する方法等により製造することができる。また、配合剤が液体である場合は、液体供給ポンプなどを用いて2軸押出機に途中添加して製造することもできる。

【0056】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は各種の成形方法により種々の形態、例えば各種成形品、シート、パイプ、ボトル等の成形することができる。本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、高度な難燃性を有し、かつその他の特性とのバランスが良好であるため、家電、OA機器等の電子・電気部品等の射出成形品等に好適に使用される。特に、優れた絶縁破壊強度、耐アーク性、耐トラッキング性等の電気特性を活かした用途として、ブレーカー部品、スイッチ部品、モーター部品、イグニッションコイルケース、電源プラグ、電源コ

ンセント、コイルボビン、コネクタターミナル、ヒューズケース等に好適に使用される。

【0057】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】実施例1

(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂として対数粘度(フェノール/テトラクロロエタンが重量比で1/1である混合溶媒中、25℃で測定、以下同様)が0.65dl/gで十分に乾燥したポリエチレンテレフタレート(a-1)35重量%、(D)官能基含有化合物としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(d-1)(油化シェルエポキシ株式会社製エピコート828)を1重量%をドライブレンドし、次いで(C)メラミン・シアヌル酸付加物(商品名:日産化学株式会社製MC690)13重量%、酸化防止剤としてテトラキスメチレン-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナメートメタン(商品名:旭電化株式会社製アデカスタブAO-60)1重量%を加えさらにドライブレンドした。この混合物をシリンダー温度を270～280℃に設定したベント式45mmφ同方向2軸押出機(商品名:日本製鋼所株式会社製TEX44)のホッパーに供給するとともに、(B)有機リン系難燃剤としてビスフェノールAビス(ジクレジル)ホスフェート(b-1)(商品名:大八化学工業株式会社製CR747)10重量%を液体添加ポンプを用いて、(E)ガラス繊維(商品名:日本電気硝子株式会社製T-195H/P)30重量%、(F)無機充填剤としてタルク(f-1)(商品名:日本タルク株式会社製ミクロエースK-1)をサイドフィーダーを用いそれぞれ押出機の途中から添加して、熔融混練してペレットを得た。

【0059】得られたペレットを140℃で4時間乾燥後、射出成形機(型締め圧:50トン)を用いて、シリンダー温度:280℃～250℃、金型温度:100℃にて厚さ6.4mm、3.2mm、1.6mmバー(各々長さ:127mm、幅:12.7mm)を、射出成形機(型締め圧:75トン)を用いて、シリンダー温度:280℃～250℃、金型温度:100℃にて120mm×120mm、厚さ3mmの平板をそれぞれ作成した。これらの試験片を用い、下記基準に従って物性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】<難燃性>UL-94規格に従って、厚さ1.6mmバーの難燃性を評価した。なお、難燃性評価結果のnot-VはUL-94規格不適合であることを示す。

【0061】<機械的強度>ASTM D-638に従って、厚さ3.2mmバーの引張強度を評価した。

【0062】<耐熱性>ASTM D-638に従って、荷重1.82MPaにて、6.4mmバーの荷重たわみ温度[HDT]を評価した。

【0063】＜耐湿性＞湿熱処理（90℃、相対湿度95%RH、72時間）後の厚さ3.2mmバーの引張強度を上記方法に従って測定し、湿熱処理に伴う引張強度の変化を強度保持率（未処理試験片100%）として求めた。

【0064】＜耐トラッキング性＞平板を切削して得られた20mm×20mm、厚さ3mmの試験片を用い、IEC規格（Pub. 112）に従って、比較トラッキング指数【CTI】を評価した。

【0065】＜成形サイクル性＞射出成形機（型締め 10 圧：50トン、シリンダー径：36mmφ）を用い、シリンダー温度：280℃～250℃、スクリュウ回転数：100rpm、背圧：0.8MPa、計量長さ：55mmにおけるペレットの計量時間を評価した。

【0066】実施例2～6

各配合剤を表1に示した量に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。ただし、配合剤は以下のものを用いた。評価結果を表1に示す。

（A）熱可塑性ポリエステル樹脂：

対数粘度が0.75dl/gであるポリエチレンテレフ 20 タレート樹脂（a-2）

対数粘度が0.85dl/gであるポリブチレンテレフ タレート樹脂（a-3）

（B）有機リン系難燃剤：

レゾルシノールビス（ジ-2,6-キシリル）ホスフェ

ート（商品名：大八化学工業株式会社製PX200）
（b-2）

ハイドロキノビス（ジ-2,6-キシリル）ホスフェ
ート（商品名：大八化学工業株式会社製PX201）

（b-3）

（D）官能基含有化合物：

ポリカルボジミド（商品名：平泉洋行株式会社製スタ
バクゾール）（d-2）

（F）無機充填剤：

ワラストナイト（商品名：NYCO株式会社製NYAD
325）（f-2）

炭酸カルシウム（商品名：丸尾カルシウム株式会社製炭
酸カルシウムスーパー2000）（f-3）

ドロマイト（f-4）

【0067】比較例1～11

各配合剤を表2に示した量に変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。ただし配合剤は以下のものを用いた。評価結果を表2に示す。

（F）無機充填剤：

マイカ（商品名：山口雲母株式会社製A-21S）（f
-5）

カオリン（商品名：土屋カオリン株式会社製トランクリ
ンクス77）（f-6）

【0068】

【表1】

実 施 例		1	2	3	4	5	6
配 合 処 方	(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂	a-1	35	33	35		32
		a-2			22		
		a-3				32	
	(B) 有機リン系難燃剤	b-1	10		11		
		b-2		10		9	
		b-3			9		10
	(C) メラミン・シアヌル酸付加物		13	13	10	15	15
	(D) 官能基含有化合物	d-1	1	1	1	3	
		d-2					1
	(E) ガラス繊維		30	30	30	30	30
特 性	(F) 無機充填剤	f-1	10	12	14		
		f-2			20		
		f-3				10	
		f-4					11
	酸化防止剤		1	1	1	1	1
	UL 94		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	引張強度 (MPa)		115	116	118	105	120
	HDT (°C)		220	221	223	208	220
	耐湿性 (%)		85	88	87	84	90
	耐トラッキング性 (V)		>600	>600	>600	550	550
	計量時間 (秒)		9	10	9	8	10

【0069】

【表2】

比 較 例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配 合 処 方	(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂	a-1	45	15	48	13	38	24	45	28	10	35
	(B) 有機リン系難燃剤	b-1		30	10	10	10	10	10	10	10	10
	(C) メラミン・シアヌル酸付加物		13	13		35	13	13	13	30	13	13
	(D) 官能基含有化合物	d-1	1	1	1	1		12	1	1	1	1
	(E) ガラス繊維		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	(F) 無機充填剤	f-1	10	10	10	10	10	10		35		
		f-5									10	
		f-6										10
	酸化防止剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	UL 94		not-V	V-0	not-V		V-0		V-0	V-0		V-0
特 性	引張強度 (MPa)		150	75	140	押出加工困難	79	押出加工困難	130	98	押出加工困難	113
	HDT (°C)		230	190	219		198		222	222		218
	耐湿性 (%)		95	65	96		69		88	68		81
	耐トラッキング性 (V)		>600	>600	300		>600		400	>600		300
	計量時間 (秒)		6	25	10		11		20	20		15
												14

【0070】実施例1～6の表1と比較例1～11の表2を比較して明らかなように、本発明の難燃性ポリポリエステル樹脂組成物は、難燃性、耐トラッキング性、成

形サイクル性のいずれにおいても優れていることがわかる。

【0071】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリポリエステル樹脂組成物は、難燃性、耐トラッキング性、成形サイクル性をバランス良く備え、かつハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物を含有していないので、コンパウンド用押出機の

シリンダーや成型用金型の表面などを腐食させたりする問題がない。従って、本発明の難燃性ポリポリエステル樹脂組成物は電気・電子部品等の成形材料として好適に使用でき、工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C O 8 K 5:15
 3:34
 3:26
 7:14)

(A) 15 to 65 wt% of a thermoplastic polyester resin, (B) 1 to 25 wt% of an organic phosphorus-based flame retarder, (C) 2 to 30 wt% of a melamine cyanuric acid addition product, (D) 0.05 to 10 wt% of a compound having two or more functional groups, (E) 1 to 50 wt% of glass fibers, and (F) 1 to 30 wt% of at least one inorganic filler selected from a group consisting of talc, wollastonite, dolomite and calcium carbonate.

[Claim 3] A flame retardant polyester resin composition, according to claim 2, wherein the polyalkylene terephthalate resin is polyethylene terephthalate resin.

[Claim 4] A flame retardant polyester resin composition, according to any one of claims 1 through 3, wherein the organic phosphorus-based flame retarder is a condensed phosphoric ester-based flame retarder represented by the general formula (I)

[illegible]

(where R^5 to R^{21} denote, respectively independently, a hydrogen atom or alkyl group with 1 to 4 carbon atoms; Y denotes a direct bond, alkylene group with 1 to 3 carbon atoms, divalent bond group selected from -S-, -SO₂, -O-, -CO- and -N=N-; n denotes 0 or 1; and m denotes 1 to 10).

[Claim 5] A flame retardant polyester resin composition, according to any one of claims 1 through 4, wherein the compound having two or more functional groups (D) is a diepoxy compound.

[0001]

[Technical field to which the invention pertains] The present invention relates to a flame retardant polyester resin composition not containing a halogen-based flame retarder or antimony compound, excellent in flame retardancy, tracking resistance and molding cycle performance.

[0016]

[Modes for carrying out the invention] The thermoplastic polyester resin (A) used in this invention refers to a saturated polyester resin obtained by polycondensing a di- or higher polycarboxylic acid or any of its ester-formable derivatives, as a component, and a dihydric or higher polyhydric alcohol and/or phenol or any of their ester formable derivatives, as the other component(s), by a publicly known method. As the saturated polyester resin, a polyalkylene terephthalate resin or a polyalkylene naphthalate resin is preferred, since they are excellent in the balance among processability, mechanical properties, electric properties, heat resistance, etc. Examples of the polyalkylene terephthalate resin include polyethylene terephthalate resin, polybutylene terephthalate resin, polyhexamethylene terephthalate resin, polycyclohexanedimethylene terephthalate resin, etc. Examples of the polyalkylene naphthalate resin include polyethylene

naphthalate resin, polybutylene naphthalate resin, etc. Among them, especially polyethylene terephthalate resin and polybutylene terephthalate resin are preferred, since they are excellent in the balance among processability, heat resistance and chemicals resistance.

[0042] Among the examples of the functional group-containing compound (D), examples of the compound having epoxy groups include epoxy resins of bisphenol A, bisphenol S, bisphenyl, phenol novolac, polyglycidylamine, etc., diglycidyl compounds such as resorcinol diglycidyl ether and diglycidyl terephthalate, etc.

[0056] The flame retardant polyester resin composition of this invention can be molded into various forms, for example, sheets, pipes, bolts and the like by various molding methods. Since the flame retardant polyester resin composition of this invention has high flame retardancy and is well balanced in other properties, it can be suitably used for injection molded articles such as electronic and electric parts of household appliances, OA apparatuses, etc. Especially as applications using the excellent electric properties such as dielectric breakdown strength, arc resistance and tracking resistance, the polyester resin composition can be suitably used for breaker parts, switch parts, motor parts, ignition coil cases, power plugs, power plug sockets, coil bobbins, connector terminals, fuse cases, etc.